

YAG 晶体的生长方法的研究

黄德馨

吉林建筑大学材料科学与工程学院

DOI:10.32629/er.v1i4.1550

[摘要] 钇铝石榴石(Y3Al5O12)激光晶体材料是一种重要的功能材料,在很多领域都有着极其广泛且特殊的用途。本文重点介绍了 YAG 激光晶体材料的生长方法; YAG 晶体生长方法有提拉法(CZ)、温度梯度法(TGT)、热交换器法(HEM)以及浮区法等方法,并比较了这几种晶体生长方法的优缺点和适用性。

[关键词] YAG 晶体; 功能材料; 研究

引言

近几年来,激光晶体材料 Nd:YAG 在民用、医疗、军事、激光技术等很多方面有着极其广泛且特殊的用途。为了满足高功率激光应用的高能源需求,在过去的二十年中,YAG 激光晶体已走向高品质大尺寸的方向发展。因此,大尺寸、高质量的晶体生长技术已经成为激光材料制备领域的一个热点问题。如今,常用的 YAG 系列激光晶体生长方法有最传统的直拉法(CZ)和温度梯度法(TGT),同时,热交换法(HEM)和浮区法也已成为一个热点。

1 YAG 晶体生长方法

1.1 提拉法(CZ)

提拉法是一种利用籽晶从熔体中提拉出晶体的方法,亦称丘克拉斯基法,由丘克拉斯基于 1918 年首创,在 1964 年,美国人首先采用该方法用来尝试 YAG 晶体的生长,并成功制备了激光用 10mm×4mm 尺寸的 Nd:YAG 晶体,此后,该方法成为商业化应用制备 Nd:YAG 晶体最为广泛的技术,是制备大块单晶和特定形状的单晶最常用、最重要的一种方法。提拉法生长晶体时仅涉及固-液相变过程,即熔体在可控制的条件下的定向凝固过程。在这个过程中,原子(或分子)随机堆积的阵列转变成有序阵列,是通过固-液界面的移动而逐步完成的。将经过加工处理的多晶原料放入坩埚,再将坩埚置于单晶炉内,加热使原料完全熔化为熔体,让一个旋转着的籽晶和熔体的自由表面相接触,然后缓慢地向上提拉籽晶杆,并以一定的速度旋转;当生长到预定直径后,即可进入等径生长阶段,严格控制加热功率,使结晶过程在固液界面上连续地进行,就能得到所需直径的晶体;整个生长装置安放在一个可以封闭的外罩里,以便使生长环境中有所需要的气氛和压强,通过外罩的窗口,可以方便地观察晶体的生长状况;提拉法整个晶体生长过程由四个阶段组成:(1)引晶阶段:指籽晶的预热及它与生长材料的熔解;(2)放肩阶段:指由较小的籽晶直径逐渐长到所需直径的阶段;(3)等径阶段:这是晶体生长的主要阶段,在此阶段内,晶体直径基本保持不变;(4)收尾阶段:等径阶段完成以后的阶段。

提拉法生长晶体的优点主要在于:首先,在晶体生长前坩埚中的预结晶料就已完全熔化,并可以通过定向籽晶的逐

渐提拉来实现晶体的定向生长,降低了晶体的生长缺陷;其次,在生长过程中晶体始终不与坩埚相接触,以便使生长出来的晶体的残余应力较低,同时在此过程中可以随时拉断晶体,使其结束生长;最后,在晶体生长的整个过程中可以随时的观测晶体生长状态,也可以通过修改参数来控制晶体的尺寸。因此该方法可用于半导体晶体的生长,如硅以及其他半导体化合物。提拉法晶体生长可以说是微电子史上的一次革命,既可以增加基础材料的性能,又可以提高生产成果和经济效益,很大程度促进了材料的新应用,又降低了成本,因此推动了市场的渗透。

但此方法在晶体定向生长过程中有旋转和提拉等机械运动,导致熔体容易出现无规则的对流运动,会严重影响到晶体生长温场的稳定性,并且晶体的结晶生长一直在熔体自由表面处,使固-液界面处的温度梯度易于发生改变,导致生长出有较大的残余应力和位错密度的晶体。因此,该方法不适合用于生长大尺寸 Nd:YAG 激光单晶体。

1.2 温度梯度法(TGT)

温度梯度法又称坩埚下降法,是熔体生长晶体的最简单方法;将要结晶的材料放入特定形状的石墨坩埚内,再将石墨坩埚置于钼制的坩埚托上,调整筒状钨棒加热体,使坩埚轴心与筒状加热体轴心重合,以形成径向对称的温场,保证晶体生长的径向均匀性;再将将要结晶的材料于结晶炉内加热熔化,然后缓慢下降坩埚,通过温度梯度较大区域,结晶从坩埚底端开始,逐渐向上推移,进行晶体生长的方法,由我国上海光机所周永宗等人于 1979 年首先提出,也是一种利用垂直温度梯度法来定向诱导生长晶体的技术。其生长原理为:利用降低功率和液冷方式,在固-液界面处形成适当的过冷度,诱导晶体沿着籽晶方向结晶。该方法源于 CZ(提拉法),主要由坩埚、发热体和保温屏的几何特点形成固-液界面处的温度梯度,且由功率的变化和冷却水循环的变化控制。TGT 与 CZ 的本质区别是,在 CZ 中,熔体的温度梯度与重力场的方向相同,因此由温度梯度以及重力作用引起的自然对流在 CZ 中比较明显;相反,在 TGT 中,熔体的温度梯度与重力场的方向相反,可以有效地抑制由重力作用引起的自然对流,这对晶体生长的固液界面的稳定具有重要的作用;另

外,在 CZ 生长晶体的过程中,由于晶体直接向周围环境散热,温度下降很快,晶体中往往会聚集大量的热应力,这些热应力促进空位、位错等缺陷在晶体中形成;而 TGT 在生长晶体的过程中,由于采用缓慢的降温速率,有利于空位的消除和抑制大量位错的产生和增殖;因此,在一定程度上,TGT 有利于提高晶体的质量。

1.3 热交换器法 (HEM)

热交换法在 1970 年首次提出,用以生长大尺寸、高熔点氧化物单晶体的技术。晶体生长的热交换器法 (HEM) 也是很独特的,因为它是一种熔融法,既不需要坩埚或炉体运动,也不需要特殊结构的炉体元件,那是为了形成温度梯度或不同的温度区,以便促使晶体生长;与其说晶体生长是由于控制热交换器使固体中温度梯度增加所促使的,不如说是在降低炉温使之降低熔体的温度梯度所促使的,要求热交换器的面积不超过坩埚底面积的 $1/7$,此外热交换器能够从坩埚中引出足够的热量,使晶体维持在它的熔点一半的温度,而炉体元件是保持在晶体熔点附近的。

该方法的特点表现为:整个晶体生长过程中没有机械和温度扰动,降低了生长过程中熔体可能产生的涡流现象;同时温度梯度是自下而上,与重力方向恰恰相反,可以有效的降低自然对流的影响;固-液界面一直在坩埚内,不存在拉伸等机械运动,不容易受到外加环境干扰,使晶体稳定生长;且刚开始生长出来的晶体被熔体所包围,利于建立有效地温度梯度场,可以实现晶体的原位退火,从而降低晶体的热应力以及开裂和位错等缺陷。但是该方法生长晶体所需的周期较长。

1.4 浮区法

浮区法是一种垂直的区溶法,于 1953 年所创立。一般是将多晶原料棒悬挂于原料杆,而籽晶固定于下部的籽晶杆上,光源发出的光经过反射与聚焦来加热原料棒,在原料棒与籽晶的上部形成熔区;根据晶体生长理论知识,结晶的驱动力为过冷度,只有当固液界面处的过冷度大于 0 时,才能实现晶体生长;浮区法生长晶体的过程中不存在降温过程,而主

要是通过聚焦镜的移动,或者上下棒的移动,使熔区远离聚焦点,使熔区温度下降,从而实现晶体生长。

与提拉法相比较,浮区法生长石榴石晶体存在许多优势。比如:首先,光学浮区法不使用坩埚,避免了坩埚对晶体造成的污染,并且能一次生长两段或三段复合晶体,可以在短时间内得到厘米量级以及高质量的复合晶体材料,尤其对于具有高熔点的石榴石晶体有着独特的优势。其次,由于晶体的生长速度较快,周期短,更加利于对晶体的探索和实验性研究。最后,晶体能在氧气环境下生长,有利于遏制晶体因缺氧而造成的氧缺陷,更易获得高质量的石榴石晶体,同时,浮区法也能使激活离子在石榴石晶体内的掺杂更加均匀。

但是由浮区法生长出来的晶体尺寸相对于提拉法等晶体生长方法要小,所获得的晶体适用于科学研究以及小型器件(如激光晶体等)。另一方面,生长晶体时需较大的温度梯度,使晶体出现比较大的应力,需进行退火处理。同时,此方法对于加热技术以及机械传动装置的要求较为苛刻,即使微小的振动,如传输机械装置的振动、外界干扰等,都可以造成晶体的生长缺陷。

2 结论

综上所述,YAG 激光晶体的生长方法大体包括了全部熔体生长晶体技术,而 CZ(提拉法)、TGT(温度梯度法)、HEM(热交换器法)以及浮区法生长 Nd:YAG 晶体都有自己的独特之处。

[参考文献]

- [1]杨新波,李红军,徐军,等.导模法和温度梯度法生长蓝宝石[J].硅酸盐学报,2008,36(5):678-682.
- [2]申慧,徐家跃,郁金星,等.光学浮区法生长 YFeO₃ 晶体[J].无机材料学报,2007,22(006):1099-1102.
- [3]吕茂钜.光学零件制造(冷加工部分)[M].北京机械工业出版社,2000:166-168.
- [4]武安华,申慧,徐家跃,等.光学浮区法生长技术及其在晶体生长中的应用[J].功能材料,2007,38(A10):4036-4039.